第 51 卷 第 3 期 金属学报 Vol.51 No.3
2015 年 3 月 第315-324页 ACTA METALLURGICA SINICA Mar. 2015 pp.315-324

升温过程中Nb和Nb-Mo微合金化钢中碳化物的析出行为研究*

张正延[1,2] 李昭东[1] 雍岐龙[1] 孙新军[1] 王振强[3] 王国栋[2]

1) 钢铁研究总院工程用钢研究所, 北京 100081
2) 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819
3) 首钢技术研究院, 北京 100043

摘 要 利用Gleeble热模拟实验机、Vickers硬度计、SEM, HRTEM及DSC研究了淬火态含Nb和Nb-Mo微合金钢在升温过程中碳化物的析出行为. 利用经典形核长大理论及Avrami方程对淬火态钢中*M*C型碳化物的析出动力学进行了计算. 结果表明, 含Nb和Nb-Mo微合金钢淬火后以20 ℃/min的速率加热至不同温度水冷, 在300和700 ℃, 由于ε-碳化物和*M*C型碳化物析出而出现了硬度峰值. *M*C型碳化物在650 ℃左右析出, 由于析出强化而硬度上升, 与理论计算得到的*M*C型碳化物的析出鼻子点温度约650 ℃的结果相一致. Mo进入NbC中降低了NbC与铁素体基体的错配度, 从而减小了析出相与铁素体基体间的界面能, 使得(Nb, Mo)C析出动力学加快, 所以Nb-Mo钢中析出相粒子分布更为密集, 尺寸更为细小, 具有较高的析出强化作用.

关键词 碳化物, 析出, Vickers硬度, 界面能

中图法分类号 TG142 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)03-0315-10

PRECIPITATION BEHAVIOR OF CARBIDE DURING HEATING PROCESS IN Nb AND Nb-Mo MICRO-ALLOYED STEELS

ZHANG Zhengyan [1,2], *LI Zhaodong* [1], *YONG Qilong* [1], *SUN Xinjun* [1], *WANG Zhenqiang* [3], *WANG Guodong* [2]

1) Department of Structural Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
2) State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819
3) Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043

Correspondent: YONG Qilong, professor, Tel: (010)62183616, E-mail: yongql@126.com

Supported by National Basic Research Program of China (No.2010CB630805) and National Natural Science Foundation of China (No.51201036)

Manuscript received 2014-08-02, in revised form 2014-12-04

ABSTRACT As an important carbide forming element, Nb plays an important role in steel. Precipitated Nb can restrain the austenite grain growth during soaking process and provide precipitation strengthening after γ/α phase transformation. Precipitated or dissolved Nb can inhibit recrystallizaton of deformed austenite. Recently, both Nb and Mo are added in steel to enhance the role of Nb. However, these kinds of researches mostly focused on continual cooling process of γ/α transformation or isothermal process during tempering, and precipitation behavior of *M*C-type carbide in steel containing Nb and Mo during reheating process and the effect of Mo on precipitation of NbC in ferrite were rarely reported. Therefore, in this work, precipitation behaviors of *M*C-type carbide and the synergis-

*国家重点基础研究发展计划项目 2010CB630805 和国家自然科学基金项目 51201036 资助
收到初稿日期: 2014-08-02, 收到修改稿日期: 2014-12-04
作者简介: 张正延, 男, 1986年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00424

tic effect of Nb and Mo in steel containing Nb or Nb-Mo during reheating process at the heat rate 20 ℃/min were investigated by means of Vickers hardness test, SEM, HRTEM and DSC. The results show that both Nb and Nb-Mo steels have hardness peaks at 300 and 700 ℃, which are attributed to the precipitation of ε-carbide and MC-type carbide, respectively. The MC-type carbide precipitates at about 650 ℃ during reheating process, which is in a good agreement with the nose temperature of MC-type carbide calculated by Avrami equation. (Nb, Mo)C particle forming in Nb-Mo steel during precipitation has a small mismatch with ferrite matrix compared with NbC, leading to the decrease of interfacial energy. Thus, the precipitation kinetic of MC-type carbide in Nb-Mo steel is faster than that in Nb steel, which results in the denser and finer MC-type carbide and higher precipitation strengthening effect.

KEY WORDS carbide, precipitation, Vickers hardness, interfacial energy

Nb作为一种强碳化物形成元素, 通过在钢基体中以固溶或与钢中碳氮结合生成碳氮化物的形式来强化基体[1,2], 如在高温均热时未溶Nb的碳氮化物阻止奥氏体晶粒长大, 固溶或轧制时形变诱导析出的Nb能够抑制形变奥氏体再结晶, 在后续铁素体相变中析出的Nb能够起到良好的沉淀强化作用[3~6], 因而广泛地使用在工程机械、工磨具、建筑耐火等钢中[7~10]. 为使Nb的作用更为突出, 通常采用Nb-Mo复合添加的方式来强化Nb在钢中的作用. Cao等[11]报道热轧钢卷取过程中Nb-Mo复合较Nb-Ti复合添加能更好地获得微合金碳化物的沉淀强化增量, 提高钢的屈服强度, Uemori 等[12]报道在含Nb, Mo的耐火钢中, Mo在NbC与基体界面偏聚后能在一段时间内抑制NbC的长大和粗化, 从而增加钢的高温力学性能.

除了热轧后冷却过程中Nb的析出行为外, 为使钢的强韧性具有良好的匹配, 鉴于微合金马氏体钢在回火过程中大量弥散析出而产生的二次硬化效果, 研究人员对Nb微合金化马氏体钢在回火过程中的析出进行了一系列研究. 于浩等[13]和杨庚蔚等[14]对含Nb淬火钢在不同回火温度下的组织性能及Nb的析出相进行了研究, 刘庆冬等[15~17]用三维原子探针对淬火后马氏体在回火过程中渗碳体及微合金碳化物的形核、长大、粗化等析出行为做了进一步的研究, 但这些研究都是基于同一化学成分在不同回火温度下进行的, 且Nb的含量较低(质量分数低于0.05%), 二次硬化效果不十分显著, 而Nb-Mo复合添加后, Mo对NbC在铁素体中析出动力学的影响机制并没有进行详细的阐述.

本工作采用较高Nb含量(≤0.1, 质量分数)的合金成分体系, 以期获得较高的沉淀强化增量. 对高温淬火后以一定的加热速率升温至不同温度再立即水冷的样品进行Vickers硬度测试和对组织、析出相的观测, 研究淬火态Nb和Nb-Mo钢在升温过程中的硬度变化、微观组织演变及碳化物析出行为, 采用经典形核长大理论Avrami方程及雍岐龙[18]建立的适用于微合金碳化物析出动力学的计算模型对Nb的析出相在过饱和铁素体中的析出动力学进行计算.

1 实验方法

实验用含Nb和Nb-Mo微合金钢经真空感应炉冶炼, 浇铸成50 kg的钢锭, 其化学成分如表1所示, 分别标注为Nb钢和Nb-Mo钢, 用微Ti处理. 经锻造和控轧控冷, 制成11 mm厚的板材, 在板材中间切取合适尺寸的试样, 用石英玻璃管封管后在1200 ℃的均热炉里均热5 h然后水淬. 用S4300冷场发射扫描电镜(SEM)观测淬火样微观组织形貌. 淬火后在Formastor-F II 热膨胀仪上测试2种钢以20 ℃/min加热速率升温时相变点A_{c1} (珠光体向奥氏体转变开始温度)和A_{c3} (先共析铁素体转变成奥氏体的终了温度), 试样为直径3 mm, 长10 mm的圆柱. 淬火后将试样在Gleeble 3800热模拟试验机上以20 ℃/min的加热速率升温至200~750 ℃后立即水冷至室温的方式进行热循环实验, 试样为直径8 mm, 长12 mm的圆柱. 然后将热模拟试样沿轴向对剖成两半, 一半样品上切取0.3 mm 厚的薄圆片, 经机械抛磨至35 μm厚, 再用冲片器冲成直径3 mm的圆片后用6%高氯酸酒精(体积分数)溶液进行双喷, 剩余样品用3%硝酸酒精(体积分数)溶液腐蚀后在SEM中观测微观形貌. 另一半样品经打磨抛光用4%硝酸酒精(体积分数)溶液深腐蚀后在HUS-5GB型高真空喷渡仪进行喷C, 然后用Cu网捞取粘有第二相粒子的碳膜. 将双喷样和萃取碳膜复型样在Tecnai F20场发射高分辨透射电镜(HRTEM)上进行微观组织和析出相的观测, 并对析出相进行能谱(EDS)分析. 通过DSC-60型差热扫描量热法(DSC)对淬火态钢进

表 1 实验用含Nb和Nb-Mo微合金钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Nb and Nb-Mo microalloyed steels

(mass fraction / %)

Steel	C	Mn	P	S	Si	Al	Mo	Ti	Nb	N	B	Fe
Nb	0.036	1.35	≤0.0034	≤0.0057	0.024	0.012	–	0.010	0.1	0.004	0.0012	Bal.
Nb-Mo	0.042	1.38	≤0.0040	≤0.0060	0.016	0.014	0.19	0.015	0.1	0.004	0.0010	Bal.

行析出行为研究, 试样为直径8 mm, 长1 mm的小圆片, 升温速率为20 ℃/min, 升温区间为150~400 ℃. 用Nano Measurer 1.2粒径分布软件对析出相粒子尺寸进行统计, 每个样品统计数不少于200个. 用FM-300数字Vickers硬度计测试2种钢升温至不同温度下水冷后的硬度, 载荷为5 kg, 最后结果取5个硬度值的均值.

2 实验结果

2.1 硬度测试

图1为含Nb和Nb-Mo微合金钢经1200 ℃均热5 h水淬后, 升温至不同温度水冷后的Vickers硬度随加热峰值温度的变化. 由图可见, 淬火后Nb钢的硬度高于Nb-Mo钢, 当升温至200 ℃时硬度均下降, 到300 ℃时硬度均升高, 出现一峰值点, 之后硬度又下降, 直至温度超过600 ℃后硬度又上升, 在700 ℃时达到另一峰值点. 而750 ℃时硬度又降低. 在300~700 ℃, Nb-Mo钢的硬度始终高于Nb钢.

2.2 微观组织

图2为含Nb和Nb-Mo微合金钢经1200 ℃均热5 h淬水后的SEM像. 可见, 淬火后除了马氏体外, 在2种钢基体上均分布着许多长条或颗粒状的亮白色组织, 且在Nb-Mo钢中较多. 图3为2种钢以20 ℃/min分别升温至200~700 ℃后水冷的SEM像. 升温至300 ℃时, 大部分尺寸较大的亮白色组织消失, 分布在铁素体板条内或板条界上的另一种相析出(图3b), 此相在温度超过300 ℃时逐渐长大、粗化(图3c~f). 图4a和b分别为Nb和Nb-Mo钢淬火后微观组织中亮白色组织的TEM明场像和暗场像, 由其衍射谱(图4c)分析可知为bcc结构, 与基体铁素体具有不同的晶体学取向. 文献[19]在研究与本实验钢相近化学成分下快冷得到的组织中也发现此类组织, 认为是由马氏体和残余奥氏体组成的硬相组织马氏体/奥氏体(M/A)岛[20], 因此该长条或颗粒状的相为M/A岛. 图4d~f分别是300 ℃时析出相的TEM像、衍射谱及EDS分析, 由衍射谱可知该相为

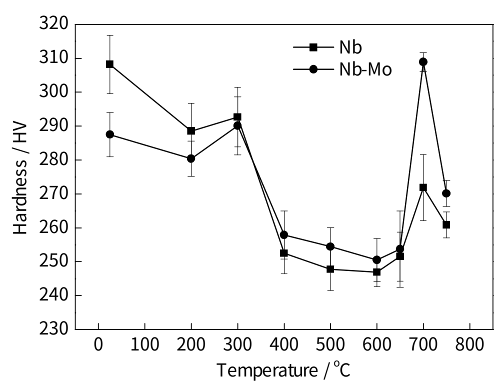


图1 Nb和Nb-Mo微合金钢淬火态和升温至不同温度后水冷的Vickers硬度

Fig.1 Vickers hardness of Nb and Nb-Mo microalloyed steels after quenching at 1200 ℃ for 5 h followed by heating to 200~750 ℃

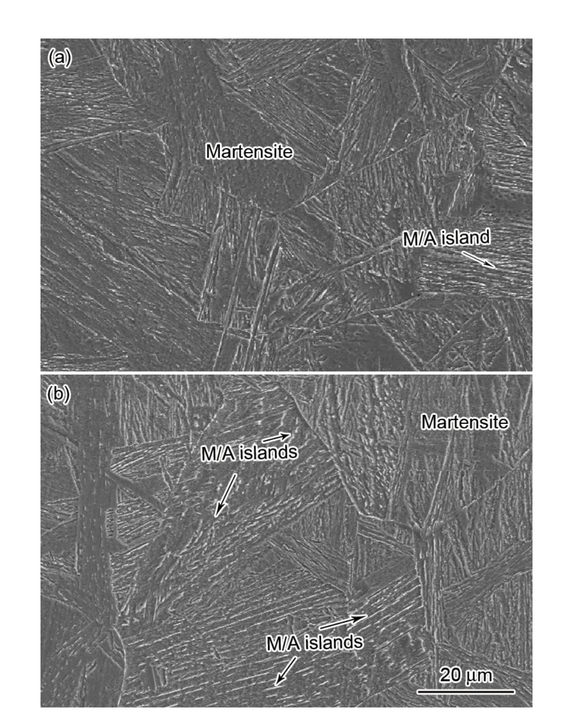


图2 经1200 ℃均热5 h水淬后含Nb和Nb-Mo微合金钢的SEM像

Fig.2 SEM images of Nb (a) and Nb-Mo (b) microalloyed steels quenched at 1200 ℃ for 5 h (M/A—martensite/austenite)

六方结构, 结合马氏体在较低温回火过程中残余奥氏体的分解和碳化物析出的特性[15,21,22]及能谱结果,

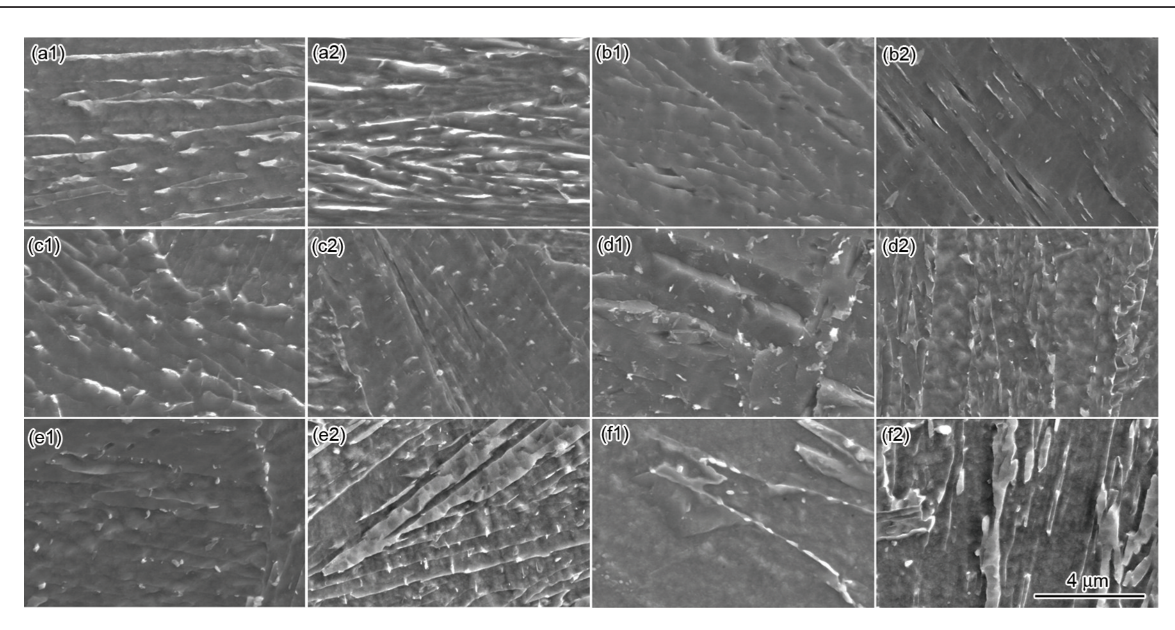


图3 Nb和Nb-Mo微合金钢升温至不同温度水冷后的SEM像

Fig.3 SEM images of Nb (a1~ f1) and Nb-Mo (a2~ f2) microalloyed steels after heating to 200 ℃ (a1, a2), 300 ℃ (b1, b2), 400 ℃ (c1, c2), 500 ℃ (d1, d2), 600 ℃ (e1, e2) and 700 ℃ (f1, f2)

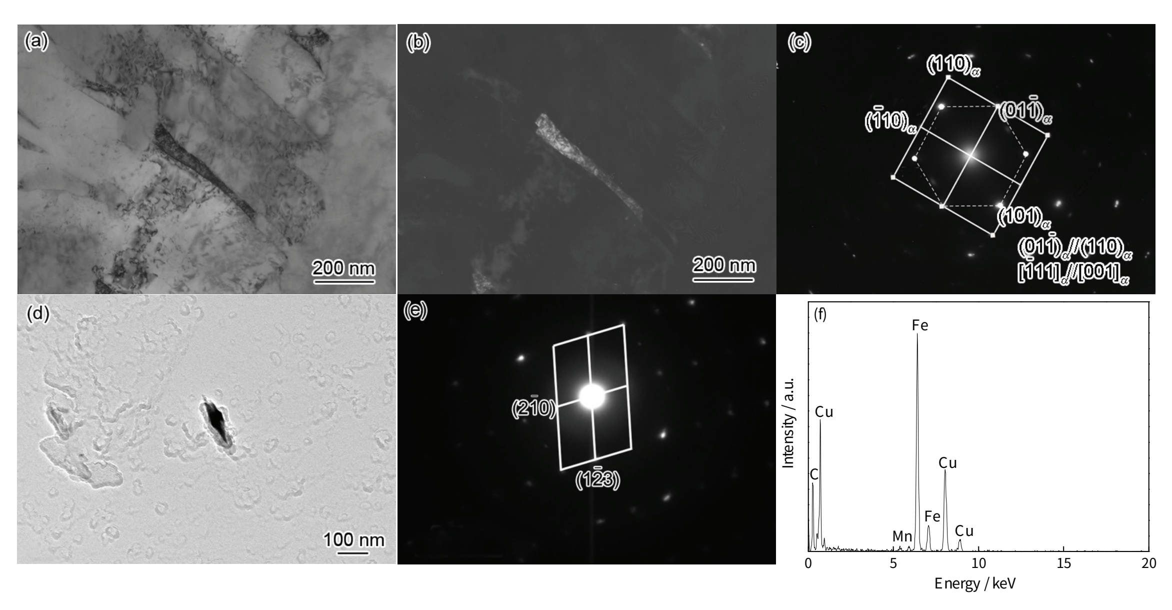


图4 淬火后Nb-Mo微合金钢中M/A岛的TEM明场像、暗场像、衍射谱和加热至300 ℃水冷后Nb-Mo微合金钢中ε-碳化物的TEM像及EDS谱

Fig.4 TEM bright (a), dark (b) field images and SAED pattern (c) of M/A island in quenched Nb-Mo microalloyed steel and TEM image (d), SAED pattern (e) and EDS spectrum (f) of ε-carbide in Nb-Mo microalloyed steel when heated to 300 ℃ followed by water quenching

确定该相为ε-碳化物, 当温度超过300 ℃时, 可能发生由ε-碳化物到渗碳体的演变[22].

图5为2种淬火态实验钢分别升温至500, 600和700 ℃立即水冷后的TEM像. 可见, 随着温度的升高, Nb钢的部分铁素体板条界变得模糊、逐渐消失, 平行排列的板条逐渐合并成较宽的板条, 板条内位错密度也随温度的升高而降低, 而Nb-Mo钢中的铁素体板条宽度较Nb钢中的小, 大部分板条界在较高温度下仍清晰可见, 且板条内位错密度明显较Nb钢的高, Mo的添加使得铁素体板条在高温下不易发生回复.

升温至700 ℃水冷后, 2种钢中析出相粒子的形貌、HRTEM像及其EDS能谱如图6所示. 可见, Nb-Mo钢中的析出相粒子分布较Nb钢中的更为密

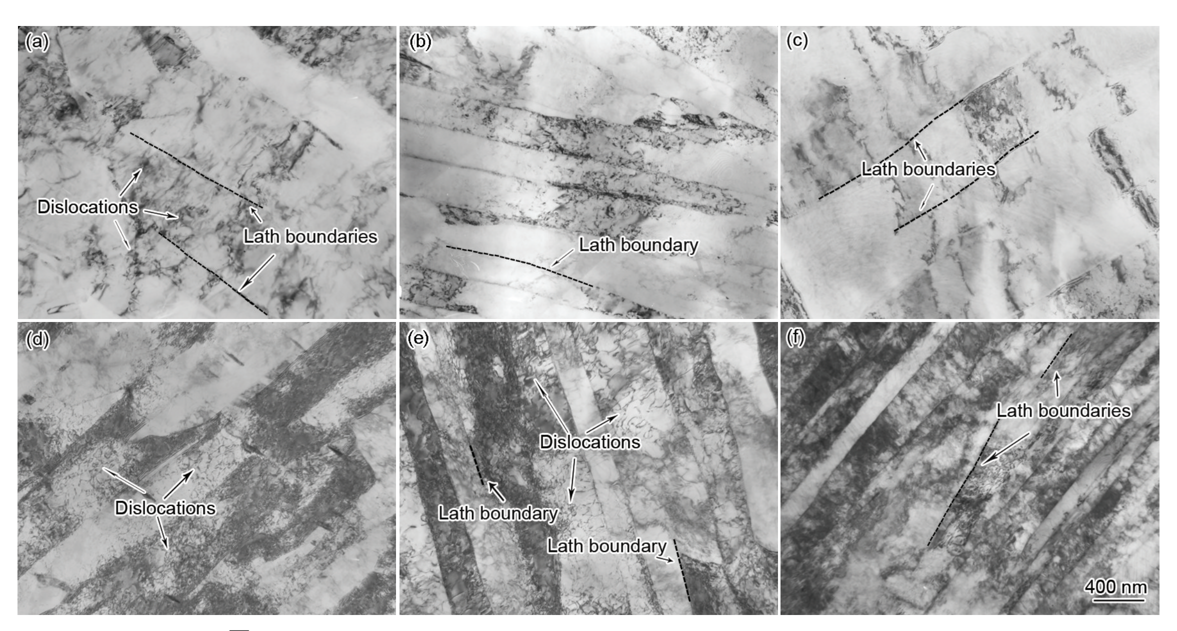


图5 Nb和Nb-Mo微合金钢分别加热至500, 600和700 ℃立即水冷后的TEM像

Fig.5 TEM images of Nb (a~c) and Nb-Mo (d~f) steels heated to 500 ℃ (a, d), 600 ℃ (b, e) and 700 ℃ (c, f)

集, 尺寸更为细小. 经统计, 2种钢中的析出相平均尺寸分别为2.83和2.23 nm, EDS显示Nb钢中弥散析出的第二相粒子为NbC, 而Nb-Mo钢中的粒子为(Nb, Mo)C, 且粒子的平均Mo/Nb原子比为0.56, 表明Mo在NbC中占位分数达到30%左右. Nb钢和Nb-Mo钢中, NbC和(Nb,Mo)C的点阵常数分别为0.446和0.430 nm. 文献[11,23]通过XRD对含Nb, Mo热轧态钢中(Nb, Mo)C粉末样品的点阵常数进行了精确测定, 发现Mo的进入使得NbC的点阵常数有所降低, Jang等[24]在研究(Ti, Mo)C在铁素体中的稳定性时通过第一性原理计算和实验发现, 在含Ti, Mo的热轧钢中原子半径较Ti小的Mo部分取代TiC中的Ti原子形成(Ti, Mo)C相, 使得TiC的点阵常数降低, 而NbC与TiC具有相同的fcc结构, 且Nb和Ti的原子半径都较Mo的原子半径大. 因此, Mo的进入使得NbC的晶格常数略微变小.

3 分析讨论

3.1 硬度的变化

由于C含量较低, 导致淬透性不佳, 因此2种钢淬火后得到的组织为马氏体和贝氏体. 由于Mo的添加能促进贝氏体相变, Nb-Mo钢淬火后有较多的贝氏体组织(图2), 因此淬火态硬度较Nb钢的低. 加热至200 ℃后水冷, 钢的硬度均有不同程度的下降, 这是由于升温时C原子发生扩散, 降低了基体中C的过饱和度, 导致基体的晶格畸变减小[15]. 当升至300 ℃时, M/A岛发生分解[16], 形成马氏体和ε-碳化物, 由于较低的C含量及强碳化物形成元素Nb, Mo的存在对ε-碳化物的长大、粗化有一定的抑制作用[18,25], 因此细小的ε-碳化物具有一定的析出强化作用. 图7为2种钢升温的DSC曲线. 可以看出, 在300 ℃附近有一放热峰, 结合马氏体回火过程中组织变化的特点[22], 可判定有ε-碳化物析出, 这与SEM和TEM观测结果相一致. 当加热至更高温度时(≤600 ℃), 因基体发生回复、粗大的渗碳体形成导致钢水冷后硬度下降. 而渗碳体在回火温度较高时会分解、回溶, 释放的C原子会与合金元素形成*MC*型微合金碳化物, 产生析出强化, 抑制因基体中基体回复和渗碳体长大而导致的硬度下降, 使得硬度下降速率减慢. 当温度继续升高时*MC*型碳化物的析出量增加, 析出强化的增量大于基体软化时硬度便开始上升. 由此可知, 当温度超过600 ℃后, 硬度的上升是微合金碳化物的析出所致. 由于Nb钢的A_{c1}和A_{c3}分别为735和915 ℃, Nb-Mo钢的A_{c1}和A_{c3}分别为715和905 ℃, 当温度超过A_{c1}后, 由于相变后较短时间内生成的奥氏体的量较少, 而基体铁素体因回复而软化, 因此, 当温度高于750 ℃水冷后硬度下降.

此外, 从图5可看出, Mo的添加对钢中的亚结构的回复会起到一定的抑制作用, 虽然少量的Mo会与渗碳体或*MC*型碳化物复合析出, 但由于Mo在基体中有较大的固溶度[18], 因此大部分以固溶态的形式存在的Mo会增强基体原子间的结合力[26], 从而延缓马氏体的回复过程. 另一方面是由于分布更为密集、尺寸更为细小的(Nb, Mo)C的析出对位错

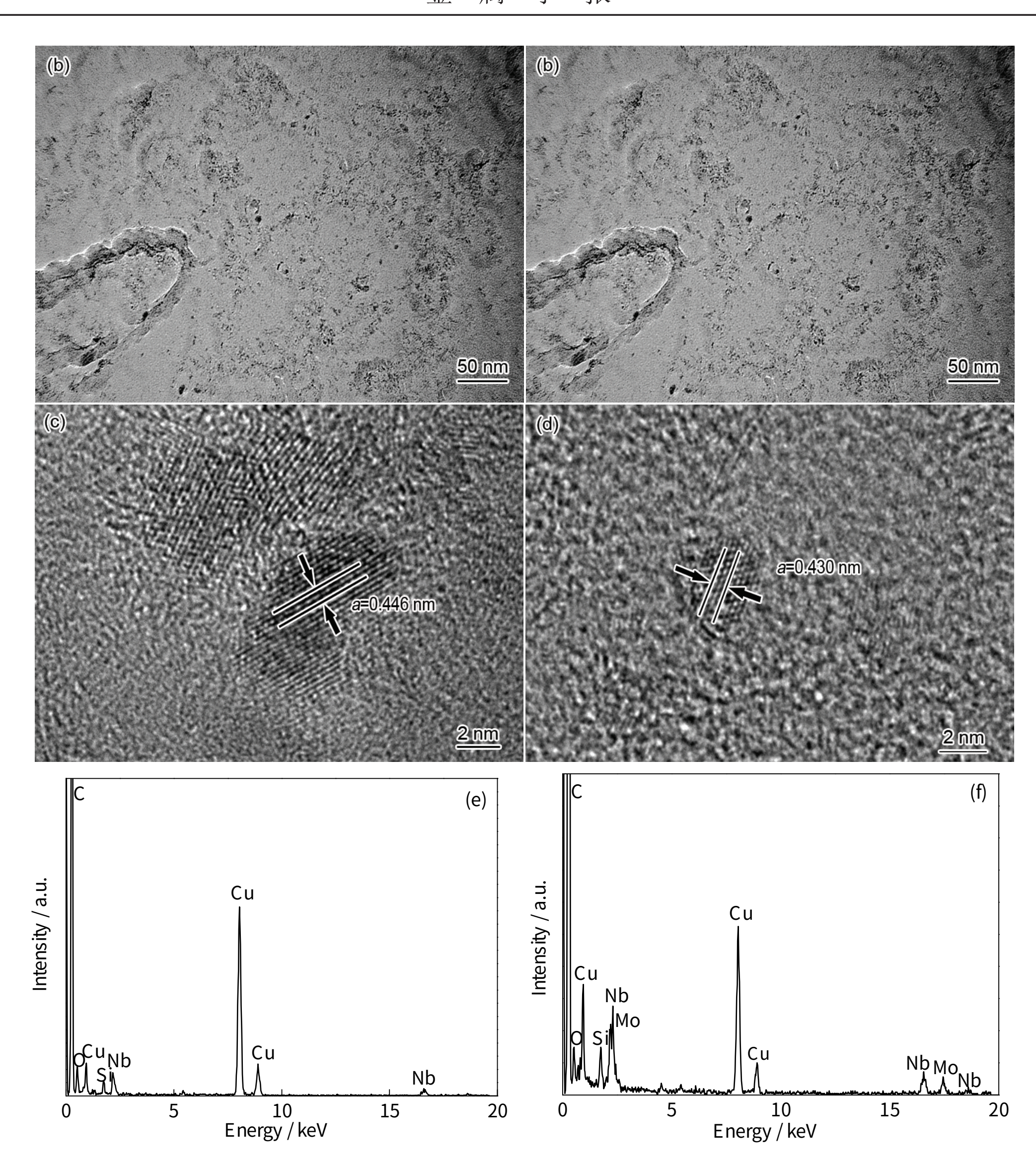


图 6 Nb和Nb-Mo微合金钢中析出相的形貌、HRTEM像和相应的EDS谱

Fig.6 Morphologies (a, b), HRTEM images (c, d) and EDS spectra (e, f) of precipitates in Nb (a, c, e) and Nb-Mo (b, d, f) microalloyed steels (*a*—lattice constant)

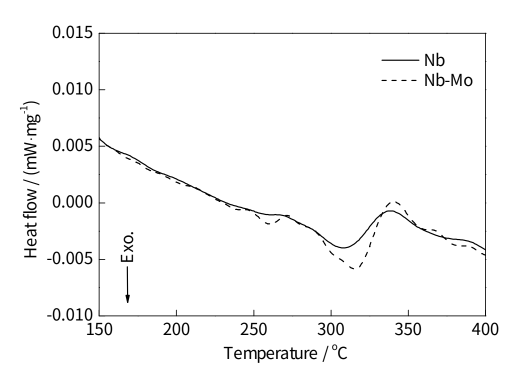


图 7 Nb和Nb-Mo微合金钢在升温过程中的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of Nb and Nb-Mo microalloyed steels during heating from 150 to 400 ℃

的钉扎有一定的作用[16,26].

从2种钢中*M*C型碳化物的析出形貌来看(图6), Nb-Mo钢较Nb钢中的析出相分布更为密集, 尺寸较为细小, 所以Nb-Mo钢的硬度较Nb钢的明显要高, 在700 ℃时因大量弥散析出强化而导致硬度显著升高.

3.2 NbC/(Nb, Mo)C析出动力学

对微合金碳氮化物在钢中的沉淀析出动力学, 广泛采用经典形核长大理论Avrami方程来描述, 但一般是对降温过程中析出相在奥氏体或是铁素体中的析出行为进行计算, 而对升温过程中在过饱和铁素体中的析出动力学的计算却鲜有报道. 经全固溶温度以上固溶处理后水淬, 可认为钢中全部的Nb固溶于淬火后的过饱和铁素体中, 再以一定的加热速率快速升温至某温度后会发生NbC的沉淀析出, 在较低温阶段尽管析出驱动力(过饱和度)较大, 但

由于温度低而不利于元素的扩散, 而在较高温度时, 虽然有利于元素的扩散, 但析出驱动力较低. 由于这2个方面的共同作用, 升温过程中的析出动力学也应是呈C曲线型. 另外, 由于微合金碳化物的自由能较渗碳体的低, 即在热力学上, 微合金碳化物较渗碳体稳定[18], 且在回火过程中微合金碳化物析出温度较高, 在较高温度下渗碳体会发生分解、回溶, 为微合金碳化物析出提供所需C原子, 所以即使在升温过程中会有渗碳体先于微合金碳化物析出, 但在计算时可认为是采用较快的加热速率升温至某一温度, 避开渗碳体的生成, 可暂不考虑渗碳体的影响. 采用文献[18]的计算方法, 对淬火态钢在升温过程中微合金碳化物析出的临界形核功及临界形核尺寸与温度的关系、析出-温度-时间(PTT)曲线进行了计算. 为对比Mo的作用, 计算中Nb钢和Nb-Mo钢的成分分别取0.042%C-0.1%Nb和0.042%C-0.1%Nb-0.19%Mo.

3.2.1 Mo对NbC析出时界面能的影响　当微合金碳化物形核析出时, 析出相与Fe基体的界面能是形核的阻碍, 而界面能一般由界面能的结构能和化学能组成, 半共格界面能中界面结构能通常要比化学能大1个数量级以上[18], 因此本工作中只考虑界面结构能对NbC析出的影响. 根据Vegard定律[28], 当MoC和NbC均为立方晶系时, 形成复合析出相为$(Nb_xMo_{1-x})C$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)时, 其点阵常数与Mo原子占位分数成线性关系[29]. 取NbC和MoC的点阵常数分别为0.4477[24]和0.4277 nm[30], 则$(Nb_xMo_{1-x})C$的点阵常数随Mo原子在其中的占位分数的变化如图8所示. 可见, 随着Mo的占位分数的增加, $(Nb_xMo_{1-x})C$的点阵常减小.

具有NaCl晶体结构的*M*C型微合金碳化物$(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体基体一般具有Baker-Nutting取向关系[18]: $(001)_{(Nb_xMo_{1-x})C}//(001)_\alpha$, $[010]_{(Nb_xMo_{1-x})C}//[110]_\alpha$, 可通过下式来计算$(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体基体在$[010]_{(Nb_xMo_{1-x})C}//[110]_\alpha$和$[100]_{(Nb_xMo_{1-x})C}//[1\bar{1}0]_\alpha$方向的错配度$\delta$[18]:

$$\delta=\left|\frac{a_{(Nb_xMo_{1-x})C}-\sqrt{2}a_\alpha}{a_{(Nb_xMo_{1-x})C}}\right| \tag{1}$$

式中, $a_{(Nb_xMo_{1-x})C}$和a_α分别为$(Nb_xMo_{1-x})C$和铁素体的点阵常数.

由于$(Nb_xMo_{1-x})C$的点阵常数是随其中Mo的占位分数而变化的, 因此其与铁素体的错配度也是随Mo的占位分数而变化. 根据$(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体的半共格错配位错理论[18]可计算出$(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体基体间的界面能. 计算结果如图9所示, x取值范围为$0.5\leqslant x\leqslant 1$. 可见, 随着Mo的占位分数的增加, $(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体基体间的界面能降低. 另外, 本工作中采用的$(Nb_xMo_{1-x})C$相与基体间的界面能是随温度变化的, 这主要与基体铁素体的弹性模量随温度的变化规律有关[18].

3.2.2 $(Nb_xMo_{1-x})C$的临界形核尺寸和临界形核功　$(Nb_xMo_{1-x})C$在铁素体位错线上形成直径为d的核坯的自由能变化ΔG为:

$$\begin{aligned}\Delta G&=\Delta G_{chem}+\Delta G_{int}+\Delta G_{dis}\\&=\frac{1}{6}\pi d^3\Delta G_V+\pi d^2\sigma-Ad\end{aligned} \tag{2}$$

式中, ΔG_{chem}为单位体积相变自由能, ΔG_{int}为界面自由能, ΔG_{dis}为位错核心的能量, ΔG_V为单位体积相变自由能, 可由析出相在铁素体中的固溶度积公式计算[18], σ为析出相与基体间的界面能, $A=Gb^2/[4\pi(1-\nu)]$, 为单位长度的位错能量, 其中G为基体铁素体的切变模量, b为位错Burgers矢量模, ν为

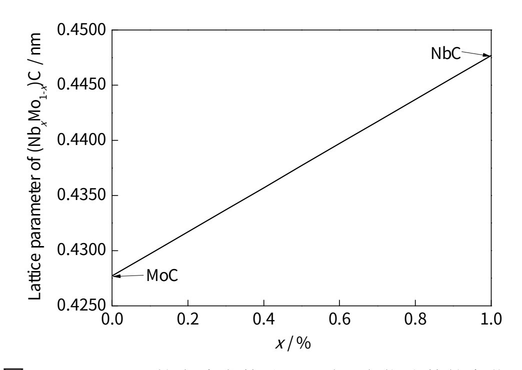


图8 $(Nb_xMo_{1-x})C$的点阵常数随Mo原子占位分数的变化

Fig.8 Lattice parameter of $(Nb_xMo_{1-x})C$ varied with atomic fraction of Mo in $(Nb_xMo_{1-x})C$

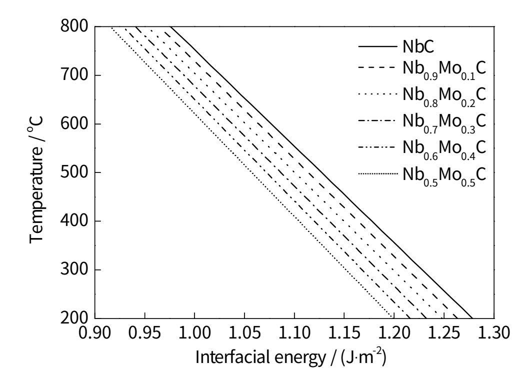


图 9 $(Nb_xMo_{1-x})C$与铁素体基体间的界面能随温度的变化

Fig.9 Variation of interfacial energy between $(Nb_xMo_{1-x})C$ and ferrite with temperatures

Possion 比. $\Delta G_V = \Delta G_M / V_m$, 其中 ΔG_M 为$(Nb_xMo_{1-x})C$析出的摩尔自由能, V_m 为$(Nb_xMo_{1-x})C$的摩尔体积.

令 $\frac{\partial \Delta G_V}{\partial d} = 0$, 则临界形核尺寸 d_c 和临界形核功 ΔG_c 分别为:

$$d_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}[1-(1+\frac{A\Delta G_V}{2\pi\sigma^2})^{1/2}] \tag{3}$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}(1+\frac{A\Delta G_V}{2\pi\sigma^2})^{3/2} \tag{4}$$

3.2.3 $(Nb_xMo_{1-x})C$ 的形核率　当$(Nb_xMo_{1-x})C$在位错线上形核, 且形核率迅速衰减为零时, 其形核率 I_d 可表示为:

$$I_d = K\cdot\pi\rho b^2\cdot d_c^2\cdot\exp(-\frac{\Delta G_c + 2/(3Q)}{kT}) \tag{5}$$

式中, K为与温度无关的常数, T为热力学温度, k为Boltzmann常数, ρ 为基体位错密度, Q为Nb扩散激活能. 将式(5) 2边取对数, 可得:

$$\lg(I_d/K) = \lg(\pi\cdot b^2\cdot\rho) + \lg d_c^2 - \frac{1}{\ln 10}\times\frac{\Delta G_c + 2/(3Q)}{kT} \tag{6}$$

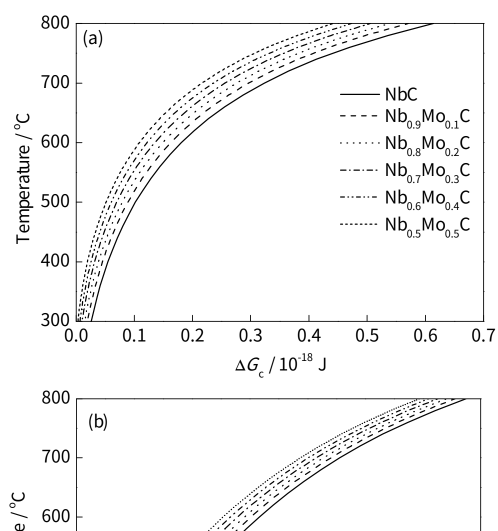
3.2.4 $(Nb_xMo_{1-x})C$ 的析出-温度-时间(PTT)曲线　假设$(Nb_xMo_{1-x})C$析出量为5%的时间 $t_{0.05}$ 为开始析出时间, 则$(Nb_xMo_{1-x})C$的析出-温度-时间(PTT)方程为:

$$\lg(t_{0.05}/t_0) = \frac{1}{n}(-1.28994 - 2\lg d_c + \frac{1}{\ln 10}\times\frac{\Delta G_c + 5/(3Q)}{kT}) \tag{7}$$

式中, n为析出动力学时间指数, 当微合金碳化物形核速率迅速衰减为零时 n=1, t_0 是跟温度无关的常数[18].

从式(2)~(7)可见, 析出动力学受析出自由能即析出驱动力与界面能2个因素的影响, 而在铁素体中析出时, Mo对NbC析出驱动力的影响较小[18], 且Jang等[24]和Wang等[31] 通过实验发现, 随着TiC在Fe基体中的长大、粗化, Mo的占位分数会降低, 刘庆冬等[16,17]通过原子探针发现, 在回火过程中, Mo会从(Nb, V, Mo)C的碳化物中向外扩散, 逐渐被Nb, V的碳化物所取代, 表明Mo在MC型碳化物中在热力学上是不稳定的, 仅形核早期在MC型碳化物中有较高的占位分数. 随着MC型碳化物的长大、粗化, 析出动力学趋近于平衡时, Mo的占位分数降低. 而计算时考虑的析出自由能是析出相在某一温度趋近于平衡时的值, 因此, 可认为在早期形核阶段, Mo的进入对NbC的析出自由能影响不大. 由此可以计算得到$(Nb_xMo_{1-x})C$在铁素体中的析出的临界形核功和临界形核尺寸, 如图10所示. 可见, 在同一析出温度下随着Mo的占位分数的增加, 临界形核功和临界形核尺寸均降低, 表明Nb-Mo钢中(Nb, Mo)C更易析出, 这与TEM中观察的Nb-Mo钢中析出相分布更为密集、粒子更为细小的结果一致.

同样, 可以计算得到$(Nb_xMo_{1-x})C$在加热过程中



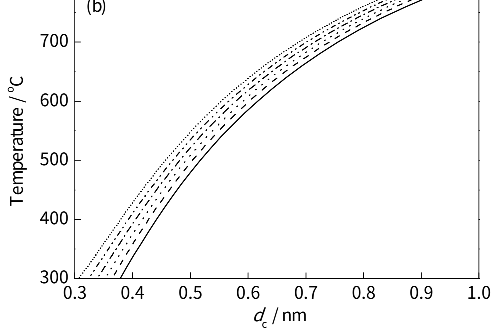


图 10 $(Nb_xMo_{1-x})C$在升温过程中析出时的临界形核功 ΔG_c 和临界形核尺寸 d_c 随温度的变化

Fig.10 Variation of critical nucleation energy ΔG_c (a) and critical nucleation size d_c (b) of $(Nb_xMo_{1-x})C$ depending with temperatures during heating process

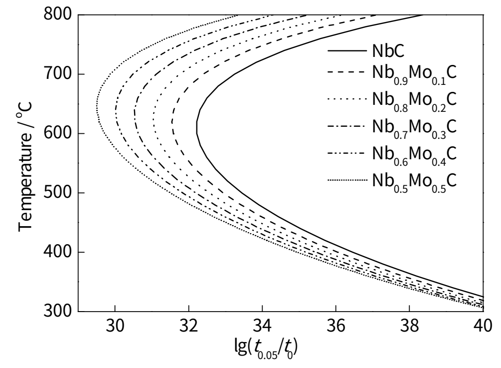


图 11 $(Nb_xMo_{1-x})C$在升温过程中的析出-温度-时间(PTT)动力学曲线

Fig.11 Precipitation-temperature-time (PTT) curves of $(Nb_xMo_{1-x})C$ during heating process ($t_{0.05}$—the time when the mass fraction of the precipitation of $(Nb_xMo_{1-x})C$ reaches 5%, t_0—constant irrelevant to time)

在铁素体中的析出-温度-时间(PTT)动力学曲线, 如图11所示. 由于Mo的进入使得NbC与铁素体基体间的错配度降低, 从而导致界面能也随之降低, 析出动力学曲线向左上方移动, 表明析出动力学加快. 从图11中可见, 最快析出鼻子点温度随Mo的占位分数的增加从600 ℃升高至650 ℃ 间, 而本实验中由硬度测试得到的析出开始温度也在650 ℃左右, 2者结果较为吻合.

4 结论

(1) 淬火态Nb和Nb-Mo微合金钢以20 ℃/min加热速率升温至不同温度水冷后, 分别在300和700 ℃时出现硬度峰值, 这是由于300 ℃时的马氏体/奥氏体(M/A)岛分解成ε-碳化物和700 ℃时的纳米级*MC*型碳化物析出强化所致.

(2) 淬火态Nb和Nb-Mo微合金钢以20 ℃/min加热速率升温至不同温度水冷后, 在300~600 ℃硬度的降低是由于基体回复及渗碳体长大粗化所致, 而*MC*型碳化物在温度低于600 ℃时无析出. 当温度超过600 ℃时尺寸在纳米级的*MC*型碳化物析出, 导致析出强化, 硬度上升, 理论计算得到的*MC*型碳化物在升温过程中的PTT曲线呈C型, 鼻子点温度为650 ℃左右, 与实验结果一致.

(3) Mo进入NbC中降低了NbC与铁素体基体的错配度, 从而减小了析出相与铁素体基体间的界面能, 使得(Nb, Mo)C在铁素体中的析出动力学加快, 所以Nb-Mo钢中析出相粒子分布更为密集, 尺寸更为细小, 具有较高的析出强化作用.

参考文献

[1] Yong Q L, Ma M T, Wu B R. *Micro-Alloyed Steels-Physical Mechanical Metallurgy*. Beijing: China Machine Press, 1989: 30
(雍岐龙, 马鸣图, 吴宝榕. 微合金钢-物理和力学冶金. 北京: 机械工业出版社, 1989: 30)

[2] De Ardo A J. In: Fu J Y, Wang W Z eds., *Niobium Science & Technology*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 271
(De Ardo A J. 见: 付俊岩, 王伟哲主编, 铌科学与技术. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 271)

[3] Rainforth W M, Black M P, Higginson R L, Palmiere E J, Sellars C M, Prabst I, Warbichler P, Hofer F. *Acta Mater*, 2002; 50: 735

[4] Cao Y B, Xiao F R, Qiao G Y, Huang C J, Zhang X B, Wu Z X, Liao B. *Mater Sci Eng*, 2012; A552: 502

[5] Zhang Z H, Liu Y N, Liang X K, She Y. *Mater Sci Eng*, 2008; A474: 254

[6] Park D B, Huh M Y, Shim J H, Suh J Y, Lee K H, Jung W S. *Mater Sci Eng*, 2013; A560: 528

[7] Weng Y Q. *Ultra-Fine Grained Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 58
(翁宇庆. 超细晶钢. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 58)

[8] Huang G J, Kong X L, Guan J, An X G. *Microalloying Technol*, 2009; 3-4: 293
(黄国建, 孔祥磊, 关 菊, 安晓光. 微合金化技术, 2009; 3-4: 293)

[9] Chi H X, Ma D S, Liu J H, Chen Z Z, Yong Q L. *Microalloying Technol*, 2009; 3-4; 427
(迟宏宵, 马党参, 刘建华, 陈再枝, 雍岐龙. 微合金化技术, 2009; 3-4: 427)

[10] Chijiiwa R, Tamehiro H, Yoshida Y, Funato K, Uemori R, Horii Y. *Nippon Steel Tech Report*, 1993; 58: 47

[11] Cao J C, Yong Q L, Liu Q Y, Sun X J. *J Mater Sci*, 2007; 42: 10080

[12] Uemori R, Chijiiwa R, Tamehiro H, Moriawa H. *Appl Surf Sci*, 1994; 76-77: 255

[13] Yu H, Zhang D D, Xiao R T, Zhuo P, Li C M. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2011; 33: 715
(于 浩, 张道达, 肖荣亭, 周 平, 李灿明. 北京科技大学学报, 2011; 33: 715)

[14] Yang G W, Sun X J, Li Z D, Li X X, Yong Q L. *Mater Sci Technol*, 2013; 21: 118
(杨庚蔚, 孙新军, 李昭东, 李晓闲, 雍岐龙. 材料科学与工艺, 2013; 21: 118)

[15] Liu Q D, Liu W Q, Wang Z M, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1281
(刘庆冬, 刘文庆, 王泽民, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1281)

[16] Liu Q D, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1288
(刘庆冬, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1288)

[17] Liu Q D, Chu Y L, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1297
(刘庆冬, 褚于良, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1297)

[18] Yong Q L. *Secondary Phase in Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 361
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 361)

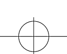
[19] Olasolo M, Uranga P, Rodriguez J. M, Lopea. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 2559

[20] Duan L N, Chen Y, Liu Q Y, Jia S J, Jia C C. *J Iron Steel Int*, 2014; 21: 227

[21] Wang L J, Cai Q W, Wu H B, Yu W. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010; 32: 1150
(王立军, 蔡庆伍, 武会宾, 余 伟. 北京科技大学学报, 2010; 32: 1150)

[22] Pan J S, Tong J M, Tian M B. *Fundamentals of Material Science*. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 660
(潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 2011: 660)

[23] Cao J C, Yong Q L, Liu Q Y, Sun X J. *Trans Mater Heat Treat*,



2006; 27(5): 51
(曹建春, 雍岐龙, 刘清友, 孙新军. 材料热处理学报, 2006; 27(5): 51)
[24] Jang J H, Lee C H, Heo Y U, Suh D W. *Acta Mater*, 2012; 60: 208
[25] Sakuma T, Watanabe N, Nishizawa T. *Trans JIM*, 1980; 21: 159
[26] Zhao P, Xie F Z, Sun Z G. *Materials Science Essentials*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2009: 226
(赵 品, 谢辅洲, 孙振国. 材料科学基础教程. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2009: 226)
[27] Wang Z Q, Yong Q L, Sun X J, Yang Z G, Li Z D, Zhang C, Weng Y Q. *ISIJ Int*, 2012; 52: 1661
[28] Denton A R, Ashcroft N W. *Phys Rev*, 1991; 43A: 3161
[29] Qadri S B, Fuller W W, Kihlstrom K E, Simon R W, Skelton E F, VanVechten D, Wolf S. A. *J Vacuum Sci Technol*, 1985; 3A: 664
[30] Willens R H, Buehler E, Matthias B T. *Phys Rev*, 1967; 159: 327
[31] Wang Z Q, Sun X J, Yang Z G, Yong Q L, Zhang C, Li Z D, Weng Y Q. *Mater Sci Eng*, 2013; A573: 84

(责任编辑:罗艳芬)

